

10/597263

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 8 月 4 日 (04.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/070612 A1

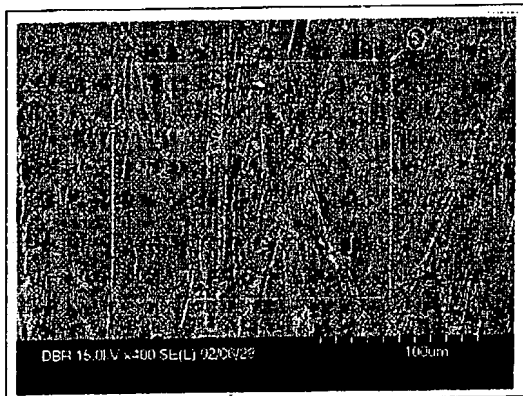
- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B23K 35/30, C22C 19/05 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000756 (75) 発明者/出願人(米国についてののみ): 中島 宜隆 (NAKA-JIMA, Nobutaka) [JP/JP]; 〒6520854 兵庫県神戸市兵庫区和田崎町一丁目 1 番 1 号 三菱重工業株式会社神戸造船所内 Hyogo (JP). 段林 勝治 (DAMBAYASHI, Katsuji) [JP/JP]; 〒6520854 兵庫県神戸市兵庫区和田崎町一丁目 1 番 1 号 三菱重工業株式会社神戸造船所内 Hyogo (JP). 三宅 孝司 (MIYAKE, Takashi) [JP/JP]; 〒6520854 兵庫県神戸市兵庫区和田崎町一丁目 1 番 1 号 三菱重工業株式会社神戸造船所内 Hyogo (JP). 豊田 真彦 (TOYODA, Masahiko) [JP/JP]; 〒6520854 兵庫県神戸市兵庫区和田崎町一丁目 1 番 1 号 三菱重工業株式会社神戸造船所内 Hyogo (JP). 朝田 誠治 (ASADA, Seiji) [JP/JP]; 〒6520854 兵庫県神戸市兵庫区和田崎町一丁目 1 番 1 号 三菱重工業株式会社神戸造船所内 Hyogo (JP). 川口 聖一 (KAWAGUCHI, Seichi) [JP/JP]; 〒6760008 兵庫県高砂市荒井町新浜 2 丁目 1 番 1 号 三菱重工業株式会社高砂研究所内 Hyogo (JP). 多田 好
- (22) 国際出願日: 2005 年 1 月 21 日 (21.01.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2004-013712 2004 年 1 月 21 日 (21.01.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 番 5 号 Tokyo (JP). 日本ウエルディング・ロッド株式会社 (NIPPON WELDING ROD CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040061 東京都中央区銀座 1 丁目 1 3 番 8 号 Tokyo (JP).

[続葉有]

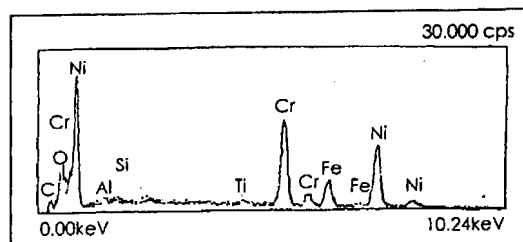
(54) Title: Ni BASE HIGH Cr ALLOY FILLER MATERIAL AND WELDING ROD FOR SHIELDED METAL ARC WELDING

(54) 発明の名称: N i 基高 C r 合金溶加材及び被覆アーク溶接用溶接棒

(a)



(b)



(57) Abstract: An Ni base high Cr alloy filler material or a welding rod for shielded metal arc welding, which has a chemical composition, in wt %, that C: 0.04 % or less, Si: 0.01 to 0.5 %, Mn: 7 % or less, Cr: 28 to 31.5 %, Nb: 0.5 % or less, Ta: 0.005 to 3.0 %, Fe: 7 to 11 %, Al: 0.01 to 0.4 %, Ti: 0.01 to 0.45 %, V: 0.5 wt or less, and, as inevitable impurities, P: 0.02 % or less, S: 0.015 % or less, O: 0.01 % or less, N: 0.002 to 0.1 %, and the balance: Ni. The above Ni base high Cr alloy filler material inhibits the generation of a scale and thus can enhance the resistance to weld crack satisfactorily and the above welding rod exhibits satisfactorily enhanced resistance to weld crack.

(57) 要約: スケールの発生を抑制して耐溶接割れ性を十分に高めることができる N i 基高 C r 合金溶加材及び耐溶接割れ性を十分に高めることができる被覆アーク溶接用溶接棒を提供する。C : 0.04 重量%以下、Si : 0.01 ~ 0.5 重量%、Mn : 7 重量%以下、Cr 28 ~ 31.5 重量%、Nb : 0.5 重量%以下、Ta : 0.005 ~ 3.0 重量%、Fe : 7 ~ 11 重量%、Al : 0.01 ~ 0.4 重量%、Ti : 0.01 ~ 0.45 重量%、V : 0.5 重量%以下を含有し、不可避免不純物として P : 0.02 重量%以下、S : 0.015 重量%以下、O : 0.01 重量%以下、N : 0.002 ~ 0.1 重量%を含有し、残部が N i からなる組成により N i 基高 C r 合金溶加材を形成する。

WO 2005/070612 A1



宏 (TADA, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒6760008 兵庫県高砂市  
荒井町新浜2丁目1番1号 三菱重工業株式会社 高砂  
研究所内 Hyogo (JP). 斉藤 貞一郎 (SAITO, Teiichiro)  
[JP/JP]; 〒4340012 静岡県浜北市中瀬7800番地 日  
本ウエルディング・ロッド株式会社 技術研究所内  
Shizuoka (JP). 小川 典仁 (OGAWA, Norihito) [JP/JP]; 〒  
4340012 静岡県浜北市中瀬7800番地 日本ウエル  
ディング・ロッド株式会社 技術研究所内 Shizuoka  
(JP).

(74) 代理人: 西浦 ▲嗣▼晴 (NISHIURA, Tsuguharu); 〒  
1050001 東京都港区虎ノ門1丁目25番5号 虎ノ門  
34MTビル9階 西浦特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,

NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護  
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,  
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,  
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,  
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書・説明書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

### Ni基高Cr合金溶加材及び被覆アーク溶接用溶接棒

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、高温で作動する加圧水型原子力発電プラント等の溶接で用いられるNi基高Cr合金溶加材に関するものである。

#### 背景技術

- [0002] 300～350℃の高温で作動する加圧水型原子力発電プラントの蒸気発生器伝熱管材等に用いるNi基高Cr合金溶加材として特表2003-501557号(特許文献1)等  
に示されるものが知られている。

特許文献1:特表2003-501557号

#### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

- [0003] しかしながら、特表2003-501557号に示されるNi基高Cr合金溶加材では、耐溶接割れ性を高めるのに限界があった。
- [0004] 本発明の目的は、スケールの発生を抑制して耐溶接割れ性を十分に高めることができるNi基高Cr合金溶加材及び耐溶接割れ性を十分に高めることができる被覆アーク溶接用溶接棒を提供することにある。

#### 課題を解決するための手段

- [0005] 本発明のNi基高Cr合金溶加材は、C:0.04重量%以下、Si:0.01～0.5重量%、Mn:7重量%以下、Cr28～31.5重量%、Nb:0.5重量%以下、Ta:0.005～3.0重量%、Fe:7～11重量%、Al:0.01～0.4重量%、Ti:0.01～0.45重量%、V:0.5重量%以下を含有し、不可避不純物としてP:0.02重量%以下、S:0.015重量%以下、O:0.01重量%以下、N:0.002～0.1重量%を含有し、残部がNiからなる組成を有している。本発明のNi基高Cr合金溶加材によれば、スケールの発生を抑制して耐溶接割れ性を高めることができる。特に従来のNi基高Cr合金溶加材に比べてNb量を低減し、Ta量を高めたことにより耐溶接割れ性を有効的に高めることができる。以下に各元素の作用及び含有量の限定理由を説明する。

- [0006] C(炭素)は固溶体強化元素であり、C量の増加と共に引張強度が増加する。しかしながら、C量が増加すると耐応力腐食割れ性を低下するので、これらの点を考慮してC量は0.04重量%以下とした。
- [0007] Si(ケイ素)は溶接時に脱酸作用を発揮するので、0.01重量%以上の添加が必要である。しかしながら、Si量が増加すると溶接高温割れ感受性が高くなるので、Si量は0.01〜0.5重量%とした。
- [0008] Mn(マンガン)は溶接時に脱酸作用及び脱硫作用を発揮し、溶接高温割れに有害なSを固定して溶接割れ性を抑制する。しかし、7重量%を超えて添加すると、溶接時にスラグの湯流れを悪くして溶接作業性を低下させるので、Mn量は7重量%以下とした。
- [0009] Cr(クロム)は耐食性を高めるのに必須の元素であり、耐応力腐食割れ性に十分な効果を発揮させるには28重量%以上の添加が必要である。しかしながら、31.5重量%を超えると溶加材製造時の熱間加工性が著しく低下するのでCr量は28〜31.5重量%とした。
- [0010] Nb(ニオブ)は炭素及び窒素の化合物を生成する元素で引張強度を高めるが、Nb量が増加すると耐溶接割れ感受性が低下するのでNb量は0.5重量%以下とした。
- [0011] Ta(タンタル)は高温環境下における合金の固相及び液相の共存温度範囲を狭くし、耐溶接割れ感受性を高め、その効果を発揮するには0.005重量%以上の添加が必要である。しかしながら、Ta量が増加すると強度は高くなるものの延性が低下するのでTa量は0.005〜3.0重量%とした。
- [0012] Fe(鉄)は高Cr量の場合に生じるスケール発生を防止または抑制する。7重量%未満ではスケール発生が著しい。しかしながら、11重量%を超えて添加すると応力腐食割れ性が劣化する。したがって、Fe量は7〜11重量%とした。
- [0013] Al(アルミニウム)は溶接用線材を溶製するときに脱酸剤として用いる。また、N安定化元素として溶着金属中のNを固定し強度の向上に寄与する。その効果を発揮するには0.01重量%以上の添加が必要である。しかしながらAl量が過剰になるとティグ溶接またはミグ溶接において溶融池表面にスラグが浮上する。このスラグは、溶接金

属表面にスケール皮膜として強固に密着するため、融合不良等の原因となり溶接作業性が低下する。したがってAl量の上限値を0.4重量%とした。特に溶接作業性の改善の観点から詳細に検討した結果、プラズマティグ溶接など高入熱の下でもスケール皮膜の発生がなく、安定して優れた溶接作業性を得るにはAl量は0.05重量%程度が好ましいことが分かった。

- [0014] Ti(チタン)はAlと同様にその酸化力を利用して脱酸剤として用いられる。また、溶加材製造時の熱間加工性の改善にも寄与する。またTiはNと親和力が強くTiNとして析出する。これにより、組織が微細化し、引張強度の改善に寄与する。その効果を発揮するには0.01重量%以上の添加が必要である。しかしながら、Alと同様にTi量が過剰になると溶接中にスラグが発生し、溶接作業性が低下する。したがって、Ti量は0.01〜0.45重量%とした。
- [0015] V(バナジウム)はマトリックスに固溶して引張強度を高めるが、0.5重量%を超えると延性が低下する。したがって、V量は0.5重量%以下とした。
- [0016] P(リン)はNiと低融点の共晶(Ni-Ni<sub>3</sub>P等)を作る不可避不純物である。溶接割れ感受性を高めるので含有量は少ないほどよいが、過度な制限は経済性の低下を招く。したがって、P量は0.02重量%以下とする必要がある。
- [0017] S(硫黄)はPと同様にNiと低融点の共晶を作る不可避不純物である。溶接割れ感受性を高めるので含有量は少ないほどよい。したがって、S量は0.015重量%以下とする必要がある。
- [0018] O(酸素)は溶加材の溶製中に大気から侵入してくる不可避不純物である。Oは溶接金属の結晶粒界に酸化物の形で集まり、結晶粒界の高温強度を低下させる。また、Oは溶接割れ感受性を高めるので0.01重量%以下とする必要がある。
- [0019] N(窒素)はOと同様に不可避的不純物であり、その含有量の限界値を定めることは重要である。NはTi等と窒化物(TiN等)を作り、引張強度を高めるのに寄与する。しかしながら、0.1重量%を超えると高温延性が低下する。したがって、Nは0.002〜0.1重量%とするのが好ましい。
- [0020] 本発明のNi基高Cr合金溶加材には、B(ホウ素)、Zr(ジルコニウム)、希土類元素から選択した一種以上:0.01重量%以下を更に含有するのが好ましい。Bは、Ni基

合金では高温において粒界を脆弱化させる硫化物より優先的に粒界に析出するため、結晶粒界を強化する効果がある。特に高温における延性低下割れを抑制するのに有効である。好ましくは0.001〜0.005重量%の範囲で添加する。

[0021] ZrはOとの親和力が強く脱酸剤として用いる。しかし、Nとの親和力も強いのでZrNとして析出して結晶粒を微細化させて耐溶接割れ感受性を低下させる。また、添加量が多いと低融点のNiとの共晶化合物を生成し溶接割れ感受性が高くなる。

[0022] 希土類元素としては、La(ランタン)、Ce(セリウム)等を用いる。希土類元素は脱酸、脱硫効果が大きく、粒界強化による熱加工時に発生する割れを抑制する効果と溶接割れ感受性を低下させる効果とがある。しかし、添加量が多いと低融点のNiとの共晶化合物を生成し溶接割れ感受性が高くなる。

[0023] B, Zr, 希土類元素は各々単独でも耐溶接割れ性を高める効果があるが、複合添加によっても同様の効果が得られる。しかしながら、過剰に添加すると溶接割れ感受性が高くなる。したがって、B, Zr, 希土類元素の少なくとも一つは、0.01重量%以下含有する。

[0024] また、本発明のNi基高Cr合金溶加材には、Ca(カルシウム)、Mg(マグネシウム)を更に含有するのが好ましい。Ca, Mgは強力な脱酸、脱硫元素であり、通常溶接線材中に微量に含まれている。しかし、Oとの親和力が強いので0.01重量%未満に制限しないとティグ溶接、ミグ溶接においてスケール皮膜の発生原因となる。したがって、Ca及びMgは、それぞれ0.01重量%以下含有する。

[0025] 本発明の被覆アーク溶接用溶接棒は、溶接後において、以下の溶接金属が得られるものが好ましい。なお、溶接金属とは、溶接棒と母材とが溶融した溶接部分からスラグを除去した部分の金属である。即ち、C:0.04重量%以下、Si:0.01〜0.5重量%、Mn:7重量%以下、Cr28〜31.5重量%、Nb:0.5重量%以下、Ta:0.05〜3.0重量%、Fe:7〜11重量%、V:0.5重量%以下を含有し、不可避不純物としてP:0.02重量%以下、S:0.015重量%以下、N:0.002〜0.1重量%を含有し、残部がNiからなる組成を有する溶接金属である。各元素の作用及び含有量の限定理由は、前述のNi基高Cr合金溶加材と同様である。

[0026] 本発明の被覆アーク溶接用溶接棒の溶接金属には、Al:0.01〜0.4重量%、Ti:

0.01～0.45重量%、B、Zr、希土類元素から選択した一種以上:0.01重量%以下が更に含有されているのが好ましい。各元素の作用及び含有量の限定理由は、前述のNi基高Cr合金溶加材と同様である。

[0027] 本発明の被覆アーク溶接によって形成される溶接金属は、C:0.04重量%以下、Si:0.01～0.5重量%、Mn:7重量%以下、Cr28～31.5重量%、Nb:0.5重量%以下、Ta:0.005～3.0重量%、Fe:7～11重量%、V:0.5重量%以下を含有し、不可避不純物としてP:0.02重量%以下、S:0.015重量%以下、N:0.002～0.1重量%を含有し、残部がNiからなる組成を有する。

[0028] 溶接金属はAl:0.01～0.4重量%、Ti:0.01～0.45重量%、B、Zr、希土類元素から選択した一種以上:0.01重量%以下を更に含有するのが好ましい。

#### 図面の簡単な説明

[0029] [図1](a)は、本発明の効果を示す試験を説明するための図であり、(b)は、図1(a)のb-b線断面図である。

[図2](a)は、本発明の実施例の試験ビードの溶接表面の電子顕微鏡写真であり、(b)は、本発明の実施例の試験ビードのSEM-EDXによる定性分析結果を示す図である。

[図3](a)は、本発明の一比較例の試験ビードの溶接表面の電子顕微鏡写真であり、(b)は、本発明の一比較例の試験ビードのSEM-EDXによる定性分析結果を示す図である。

[図4](a)は、本発明の他の比較例の試験ビードの溶接表面の電子顕微鏡写真であり、(b)は、本発明の他の比較例の試験ビードのSEM-EDXによる定性分析結果を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0030] 表1に示すような各種の元素配合のNi基高Cr合金溶加材を用いてティグ溶接により拘束T型スミ肉溶接を行い、スケール発生の有無とビード割れの状態とを調べた。拘束T型スミ肉溶接は、JIS-Z3153に基づいて多少の修正を加えて行ったものであり、図1(a)及び(b)に示すように炭素鋼板に試験用溶接材料で二層肉盛溶接を行ったクラッド材1、2を隙間をあけてT字形に組み合わせて拘束ビード3及び試験ビード

4を作って行った。表1には、スケール発生の有無とビードの割れの状態とを併せて示している。ビードの割れの状態の評価は、○:クレータ割れのみ発生、△:試験ビードに若干の割れ発生、×:試験ビードに顕著な割れ発生の3つで行った。

[表1]



	添加剤の組成 (重量%)																			肉質改善 スケール発生 の有無	肉質改善 スケール発生 の有無	肉質改善 スケール発生 の有無
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Nb	Ta	Fe	Al	Ti	O	N	V	B	Zr	REM	Ca	Mg		
比較例1	0.021	0.12	0.26	0.003	0.0008	Rem.	28.9	<0.01	<0.01	8.85	0.83	0.51	0.006	0.005	0.02	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0002	<0.0002	有り	△
比較例2	0.021	0.07	5.35	0.003	0.0017	Rem.	29.2	<0.01	2.68	8.58	0.005	0.89	0.041	0.005	0.01	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0002	<0.0002	有り	○
比較例3	0.008	0.07	5.28	0.003	0.0016	Rem.	29.3	<0.01	2.75	8.57	0.85	0.75	0.001	0.005	0.05	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0.011	0.012	有り	○
比較例4	0.008	0.07	5.25	0.002	0.002	Rem.	29.3	<0.01	1.52	8.61	0.014	0.88	0.043	0.003	0.1	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0002	<0.0002	有り	○
比較例5	0.008	0.07	5.41	0.003	0.002	Rem.	29	<0.01	2.67	8.52	0.007	0.88	0.057	0.005	0.2	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0002	<0.0002	有り	○
比較例6	0.023	0.4	0.81	0.005	0.0006	Rem.	28.96	<0.01	1.18	9.01	0.071	0.21	0.0021	0.0022	<0.01	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0.015	0.015	有り	○
比較例7	0.032	0.31	3.51	0.011	0.001	Rem.	29.65	0.32	3.5	10.21	0.51	0.23	0.0065	0.0045	0.3	0.0005	0.003	0.001	<0.0002	<0.0002	有り	○
実施例1	0.022	0.03	0.81	0.003	0.0009	Rem.	28.83	<0.01	1.18	9.01	0.031	0.18	0.0019	0.0024	<0.01	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0002	<0.0002	無し	○
実施例2	0.023	0.03	0.79	0.003	0.0006	Rem.	28.27	<0.01	2.26	8.16	0.059	0.18	0.001	0.0023	<0.01	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0002	<0.0002	無し	○
実施例3	0.020	0.02	0.81	0.002	0.0009	Rem.	28.33	<0.01	0.93	8.18	0.055	0.18	0.0012	0.0022	<0.01	0.0025	<0.0005	<0.0005	0.0003	<0.0002	無し	○
実施例4	0.032	0.45	3.5	0.008	0.001	Rem.	30.5	0.25	1.56	7.5	0.045	0.15	0.0023	0.02	0.3	0.005	0.002	<0.0005	0.0004	0.005	無し	○
実施例5	0.0031	0.95	3.8	0.005	0.002	Rem.	29.5	0.08	0.5	10	0.12	0.21	0.003	0.01	0.15	0.003	0.003	0.001	0.0002	<0.0002	無し	○
実施例6	0.021	0.03	0.82	0.002	0.0006	Rem.	30.37	<0.01	0.09	9.47	0.037	0.18	0.0011	0.0023	<0.01	0.0022	<0.0005	<0.0005	<0.0002	<0.0002	無し	○
比較例8	0.021	0.02	0.8	0.007	0.001	Rem.	30.81	0.78	0.002	9.32	0.071	0.18	0.0016	0.0021	0.2	0.001	0.001	0.002	<0.0002	<0.0002	無し	△
比較例9	0.024	0.21	2.54	0.008	0.002	Rem.	30.26	0.15	0.003	10.3	0.12	0.35	0.0078	0.015	0.35	0.001	0.002	0.001	<0.0002	<0.0002	無し	△
比較例10	0.021	0.01	1.2	0.003	0.0008	Rem.	29.88	<0.01	0.85	9.2	0.062	0.21	0.0024	0.0032	0.02	0.012	<0.0005	<0.0005	<0.0002	<0.0002	無し	x
比較例11	0.022	0.03	0.95	0.002	0.001	Rem.	30.15	<0.01	0.71	10.5	0.055	0.23	0.0033	0.0054	0.03	<0.0005	0.013	<0.0005	<0.0002	<0.0002	無し	x
比較例12	0.026	0.02	1.12	0.001	0.002	Rem.	30.12	<0.01	0.65	9.7	0.041	0.18	0.0045	0.0022	0.06	<0.0005	<0.0005	0.011	<0.0002	<0.0002	無し	x
比較例13	0.028	0.32	1.23	0.003	0.001	Rem.	30.02	<0.01	1.23	8.45	0.021	0.12	0.0056	0.012	0.12	0.006	0.006	<0.0005	<0.0002	<0.0002	無し	x
比較例14	0.022	0.14	1.02	0.002	0.001	Rem.	29.6	<0.01	2.21	8.65	0.062	0.21	0.0032	0.023	0.15	0.036	<0.0005	0.006	<0.0002	<0.0002	無し	x
比較例15	0.021	0.02	0.84	0.005	0.001	Rem.	29.88	<0.01	0.88	10.2	0.025	0.15	0.011	0.025	0.04	<0.0005	0.007	0.004	<0.0002	<0.0002	無し	x
比較例16	0.018	0.08	2.65	0.008	0.001	Rem.	30.25	<0.01	1.11	10.5	0.23	0.35	0.0085	0.007	0.05	0.003	0.005	0.004	<0.0002	<0.0002	無し	x

[0031] 表1より、本発明の実施例1〜6の溶加材では、スケールの発生が無く、クレータ割れ以外の溶接割れは発生しないのが分かる。これに対してAl-Ti量及びCa, Mg量が本発明の含有量と異なる比較例1〜7の溶加材では、スケール発生が認められた。また、Nb, Ta量が本発明の含有量と異なる比較例8, 9の溶加材では、試験ビードに若干の割れが発生が認められた。また、B, Zr, 希土類元素の少なくとも一つの量が本発明の含有量と異なる比較例10〜16の溶加材では、試験ビードに顕著な割れが認められた。特に従来技術(特表2003-501557号)に含まれる比較例8の溶加材では、試験ビードに若干の割れの発生が認められるのが分かる。

[0032] 次に表2に示すような各種の溶接金属組成を溶接後に生成する被覆溶接棒を用いて被覆アーク溶接により拘束T型スミ肉溶接を行い、ビード割れの状態を調べた。拘束T型スミ肉溶接は、表1の試験と同様に行った。表2には、ビード割れの状態を併せて示している。ビード割れの状態の評価は表1の試験と同様に行った。

[表2]

	溶接金属の組成(質量%)															拘束T形ミミ肉 溶接割れ試験 割れ状態
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Nb	Ta	Fe	N	V	B	Zr	REM	
比較例17	0.028	0.33	4.29	0.009	0.005	Rem.	28.56	1.46	0.01	8.3	0.024	0.03	0.0006	<0.0005	<0.0005	△
比較例18	0.031	0.35	4.01	0.008	0.006	Rem.	29.12	0.89	0.04	7.5	0.026	0.03	<0.0005	<0.0005	<0.0005	△
比較例19	0.028	0.33	4.29	0.012	0.003	Rem.	28.56	0.64	0.2	8.3	0.031	0.03	<0.0005	<0.0005	<0.0005	△
比較例20	0.032	0.45	3.56	0.011	0.005	Rem.	29.68	0.31	0.003	10.5	0.045	0.05	<0.0005	<0.0005	<0.0005	△
比較例21	0.029	0.41	5.21	0.006	0.004	Rem.	29.5	0.05	1.21	9.21	0.04	0.21	0.012	<0.0005	<0.0005	×
比較例22	0.031	0.36	4.85	0.007	0.005	Rem.	30.12	0.02	0.98	8.96	0.035	0.15	0.005	0.014	<0.0005	×
比較例23	0.036	0.29	3.24	0.013	0.008	Rem.	31.2	0.25	1.15	10.1	0.051	0.35	<0.0005	<0.0005	0.011	×
比較例24	0.025	0.36	3.98	0.009	0.005	Rem.	28.65	0.45	1.02	7.88	0.04	0.02	0.005	0.007	<0.0005	×
比較例25	0.034	0.45	3.65	0.008	0.004	Rem.	29.63	0.36	0.89	9.76	0.031	0.04	0.006	<0.0005	0.005	×
比較例26	0.034	0.26	4.21	0.011	0.007	Rem.	30.25	0.43	2.54	10.26	0.068	0.12	<0.0005	0.006	0.006	×
比較例27	0.032	0.38	4.02	0.007	0.005	Rem.	29.98	0.21	2.02	9.14	0.039	0.36	0.005	0.004	0.003	×
実施例7	0.023	0.25	3.59	0.006	0.004	Rem.	28.6	0.01	0.09	9.56	0.032	0.01	0.002	0.0006	<0.0005	○
実施例8	0.021	0.31	4.25	0.008	0.004	Rem.	29.2	0.01	1.21	10.25	0.025	0.08	0.003	0.0006	<0.0005	○
実施例9	0.031	0.26	3.69	0.015	0.006	Rem.	28.3	0.01	2.3	7.23	0.041	0.21	0.004	0.0007	0.002	○
実施例10	0.024	0.21	3.98	0.006	0.004	Rem.	28.9	0.01	2.4	9.85	0.031	0.32	0.002	0.003	<0.0005	○

[0033] 表2より、本発明の実施例7～10の溶接棒では、クレータ割れ以外の溶接割れは発生しないのが分かる。これに対して、Nb, Ta量が本発明の含有量と異なる比較例17

ー20の溶接棒では、試験ビードに若干の割れが発生が認められた。また、B, Zr, 希土類元素の少なくとも一つの量が本発明の含有量と異なる比較例21ー27の溶接棒では、試験ビードに顕著な割れが認められた。

- [0034] 図2(a)及び(b)は、上記試験の実施例3の試験ビードの溶接表面の電子顕微鏡写真とSEM-EDXによる定性分析結果とをそれぞれ示している。また、図3(a)及び(b)並びに図4(a)及び(b)は、上記試験の比較例4及び比較例7の試験ビードの溶接表面の電子顕微鏡写真とSEM-EDXによる定性分析結果とをそれぞれ示している。図2(a)より、実施例3では試験ビードの溶接表面にスケールが発生していないのが分かる。これに対して図3(a)及び図4(a)より、比較例4, 7では試験ビードの溶接表面にスケールが発生しているのが分かる。また、図3(b)より、比較例4では溶接表面のTi量が高く、図4(b)より、比較例7では溶接表面のAl量が高いのが分かる。これらより、本発明では、Al及びTiの量を適宜に制御することによりスケールの発生を防止できるのが分かる。

#### 産業上の利用可能性

- [0035] 本発明のNi基高Cr合金溶加材によれば、スケールの発生を抑制して耐溶接割れ性を高めることができる。

## 請求の範囲

- [1] C:0.04重量%以下、Si:0.01～0.5重量%、Mn:7重量%以下、Cr28～31.5重量%、Nb:0.5重量%以下、Ta:0.005～3.0重量%、Fe:7～11重量%、Al:0.01～0.4重量%、Ti:0.01～0.45重量%、V:0.5重量%以下を含有し、不可避不純物としてP:0.02重量%以下、S:0.015重量%以下、O:0.01重量%以下、N:0.002～0.1重量%を含有し、残部がNiからなる組成を有するNi基高Cr合金溶加材。
- [2] B, Zr, 希土類元素から選択した一種以上:0.01重量%以下を更に含有する請求項1に記載のNi基高Cr合金溶加材。
- [3] Ca:0.01重量%以下、Mg:0.01重量%以下を更に含有する請求項1または2に記載のNi基高Cr合金溶加材。
- [4] C:0.04重量%以下、Si:0.01～0.5重量%、Mn:7重量%以下、Cr28～31.5重量%、Nb:0.5重量%以下、Ta:0.005～3.0重量%、Fe:7～11重量%、V:0.5重量%以下を含有し、不可避不純物としてP:0.02重量%以下、S:0.015重量%以下、N:0.002～0.1重量%を含有し、残部がNiからなる組成を有する溶接金属が得られる被覆アーク溶接用溶接棒。
- [5] 前記溶接金属はAl:0.01～0.4重量%、Ti:0.01～0.45重量%、B, Zr, 希土類元素から選択した一種以上:0.01重量%以下を更に含有する請求項4に記載の被覆アーク溶接用溶接棒。
- [6] 被覆アーク溶接によって形成される溶接金属において、  
C:0.04重量%以下、Si:0.01～0.5重量%、Mn:7重量%以下、Cr28～31.5重量%、Nb:0.5重量%以下、Ta:0.005～3.0重量%、Fe:7～11重量%、V:0.5重量%以下を含有し、不可避不純物としてP:0.02重量%以下、S:0.015重量%以下、N:0.002～0.1重量%を含有し、残部のNiを含有する被覆アーク溶接金属。
- [7] 前記溶接金属はAl:0.01～0.4重量%、Ti:0.01～0.45重量%、B, Zr, 希土類元素から選択した一種以上:0.01重量%以下を更に含有する請求項6に記載の被覆アーク溶接金属。

## 補正書の請求の範囲

JP2005/000756

補正書の請求の範囲[2005年6月14日(14.06.05)国際事務局受理:出願当初の請求の範囲4及び6は補正された;出願当初の請求の範囲5及び7は取り下げられた;他の請求の範囲は変更なし。(1頁)]

[1] C:0.04重量%以下、Si:0.01~0.5重量%、Mn:7重量%以下、Cr28~31.5重量%、Nb:0.5重量%以下、Ta:0.005~3.0重量%、Fe:7~11重量%、Al:0.01~0.4重量%、Ti:0.01~0.45重量%、V:0.5重量%以下を含有し、不可避不純物としてP:0.02重量%以下、S:0.015重量%以下、O:0.01重量%以下、N:0.002~0.1重量%を含有し、残部がNiからなる組成を有するNi基高Cr合金溶加材。

[2] B, Zr, 希土類元素から選択した一種以上:0.01重量%以下を更に含有する請求項1に記載のNi基高Cr合金溶加材。

[3] Ca:0.01重量%以下、Mg:0.01重量%以下を更に含有する請求項1または2に記載のNi基高Cr合金溶加材。

[4] (補正後) C:0.04重量%以下、Si:0.01~0.5重量%、Mn:7重量%以下、Cr28~31.5重量%、Nb:0.5重量%以下、Ta:0.005~3.0重量%、Fe:7~11重量%、Al:0.01~0.4重量%、Ti:0.01~0.45重量%、V:0.5重量%以下、B, Zr, 希土類元素から選択した一種以上:0.01重量%以下を含有し、不可避不純物としてP:0.02重量%以下、S:0.015重量%以下、N:0.002~0.1重量%を含有し、残部がNiからなる組成を有する溶接金属が得られる被覆アーク溶接用溶接棒。

[5] (削除)

[6] (補正後) 被覆アーク溶接によって形成される溶接金属において、C:0.04重量%以下、Si:0.01~0.5重量%、Mn:7重量%以下、Cr28~31.5重量%、Nb:0.5重量%以下、Ta:0.005~3.0重量%、Fe:7~11重量%、Al:0.01~0.4重量%、Ti:0.01~0.45重量%、V:0.5重量%以下を含有し、不可避不純物としてP:0.02重量%以下、S:0.015重量%以下、N:0.002~0.1重量%、B, Zr, 希土類元素から選択した一種以上:0.01重量%以下を含有し、残部のNiを含有する被覆アーク溶接金属。

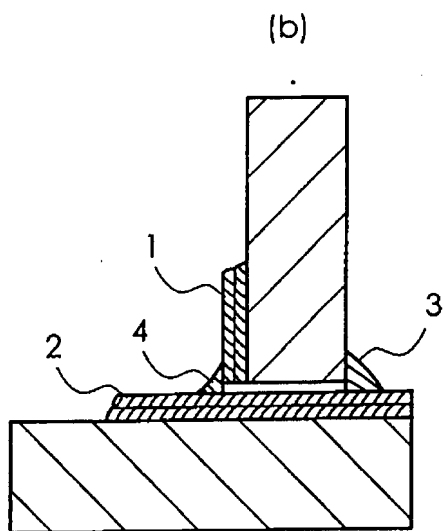
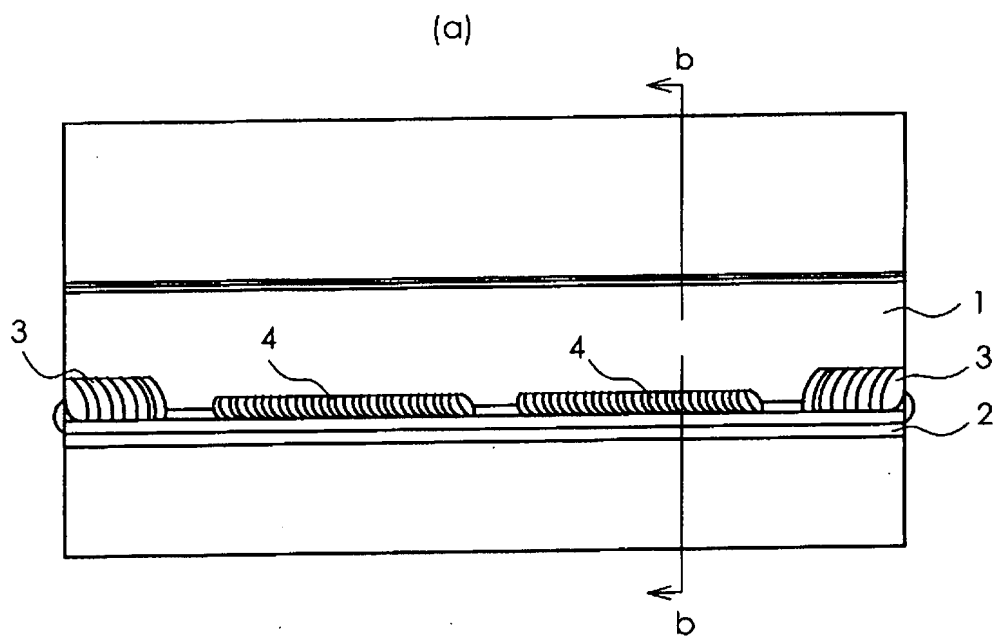
[7] (削除)

補正された用紙(条約第19条)

## 条約 19 条に基づく説明書

請求の範囲第 4 項の補正は、当初明細書の請求の範囲第 4 項及び第 5 項の記載に基づくものであり、請求の範囲第 6 項の補正は、当初明細書の請求の範囲第 6 項及び第 7 項の記載に基づくものであります。したがって、請求の範囲第 4 項及び第 6 項の補正は、出願時における国際出願の開示の範囲を超えるものではありません。

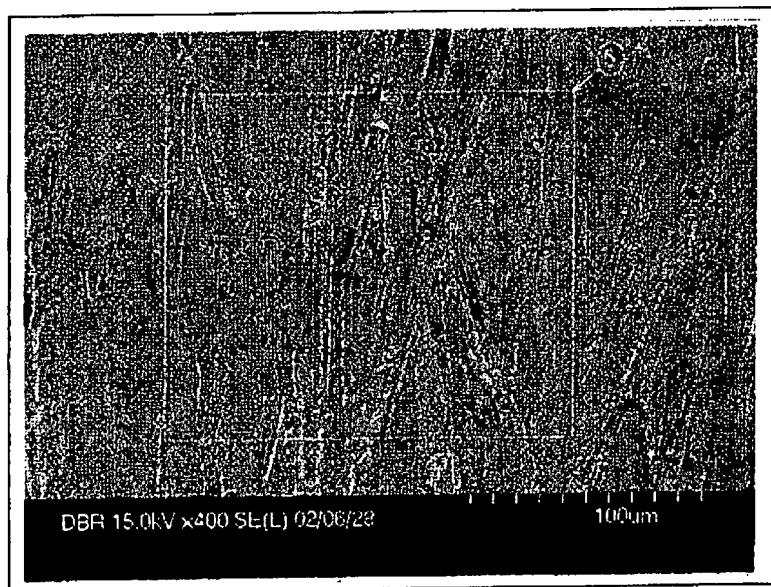
[図1]



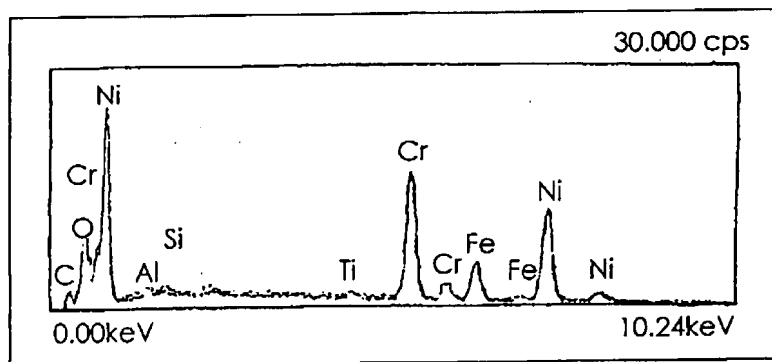


[図2]

(a)

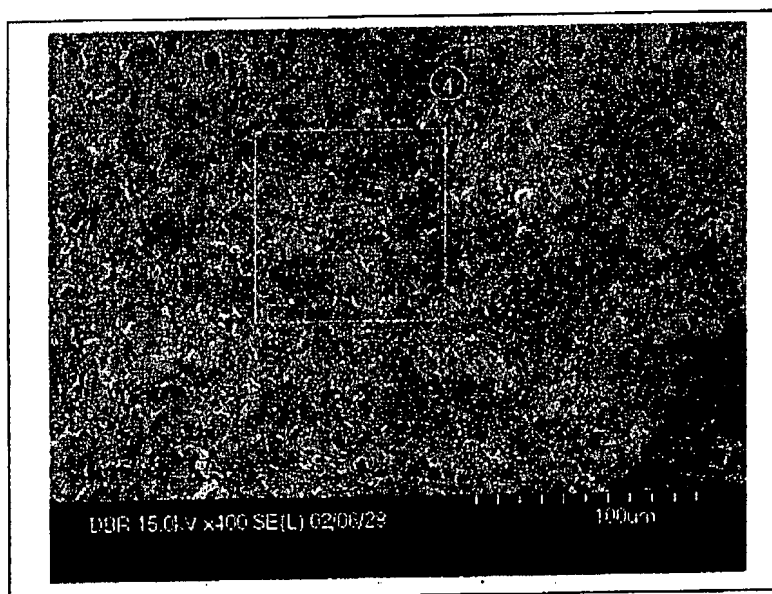


(b)

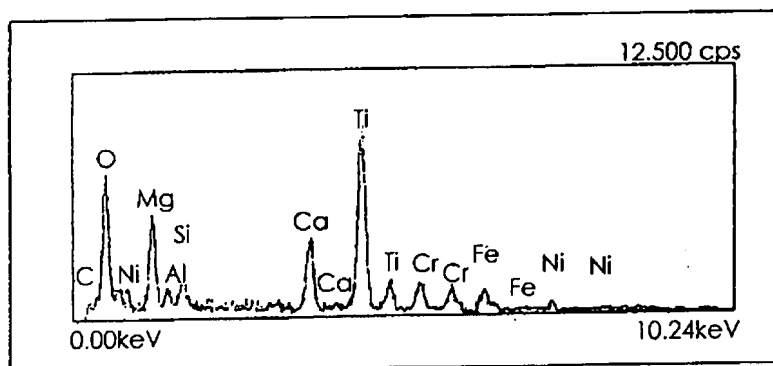


[図3]

(a)

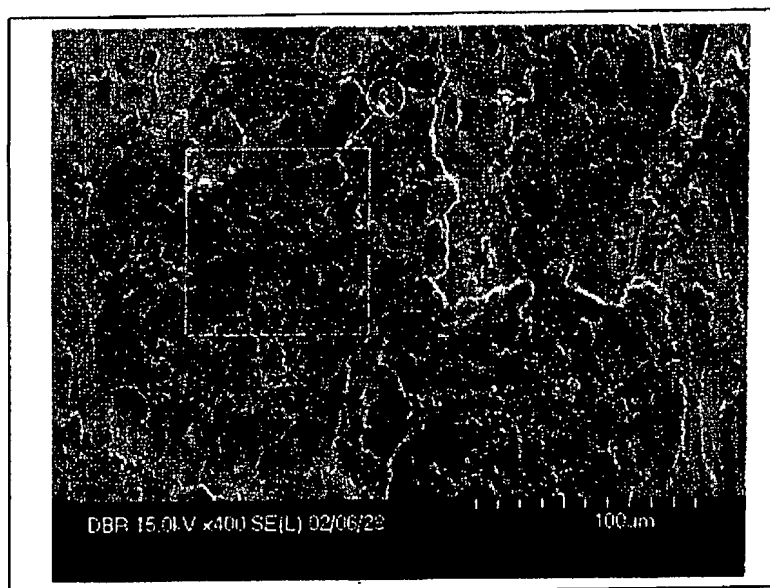


(b)

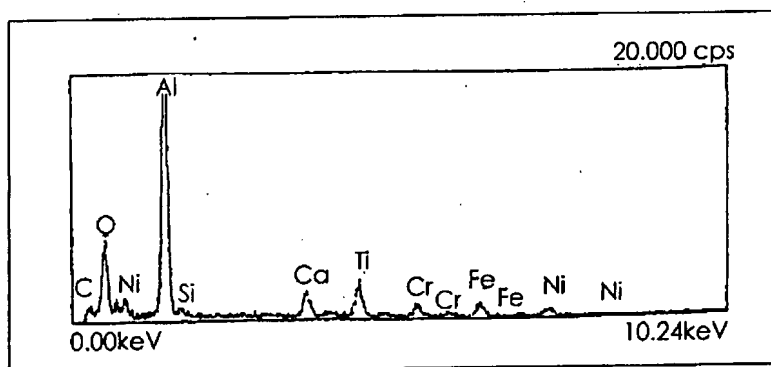


[図4]

(a)



(b)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000756

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>7</sup> B23K35/30, C22C19/05  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> B23K35/30, C22C19/05  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-311473 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 05 November, 2003 (15.11.03), Claim 2; table 2 (Family: none)	4, 6 1-3, 5, 7
A	JP 11-170084 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 29 June, 1999 (29.06.99), Claim 1; table 3 (Family: none)	1-7
A	JP 8-174269 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 09 July, 1996 (09.07.96), Claim 1; table 4 (Family: none)	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 06 April, 2005 (06.04.05)		Date of mailing of the international search report 19 April, 2005 (19.04.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000756

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-174270 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 09 July, 1996 (09.07.96), Claim 1; table 4 (Family: none)	1-7
A	US 2003/0005981 A1 (Kazuhiro OGAWA, et al.), 09 January, 2003 (09.01.03), Claims; table 2 & JP 2002-235136 A	1-7
A	US 2003/0118469 A1 (Satoshi KUBOTA, et al.), 26 June, 2003 (26.06.03), Claims; table 1 & JP 2003-247039 A	1-7
A	JP 59-153858 A (NKK Corp.), 01 September, 1984 (01.09.84), Claims; table 1 (Family: none)	1-7
A	US 4400209 A (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.), 23 August, 1983 (23.08.83), Claims; table 1 & JP 57-203738 A	1-7

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> B23K35/30, C22C19/05

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> B23K35/30, C22C19/05

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2003-311473 A (三菱重工業株式会社) 2003. 11. 05, 請求項 2、【表 2】 (ファミリーなし)	4, 6 1-3, 5, 7
A	JP 11-170084 A (三菱重工業株式会社) 1999. 06. 29, 請求項 1、【表 3】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 8-174269 A (三菱重工業株式会社) 1996. 07. 09, 請求項 1、【表 4】 (ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 04. 2005

国際調査報告の発送日

19. 4. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近野 光知

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

4K

9260

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-174270 A (三菱重工業株式会社) 1996.07.09, 請求項1、【表4】 (ファミリーなし)	1-7
A	US 2003/0005981 A1 (Kazuhiro OGAWA et al.) 2003.01.09, クレーム、TABLE 2 & JP 2002-235136 A	1-7
A	US 2003/0118469 A1 (Satoshi KUBOTA et al.) 2003.06.26, クレーム、TABLE 1 & JP 2003-247039 A	1-7
A	JP 59-153858 A (日本鋼管株式会社) 1984.09.01, 特許請求の範囲、第1表 (ファミリーなし)	1-7
A	US 4400209 A (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) 1983.08.23, クレーム、TABLE 1 & JP 57-203738 A	1-7